

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520101151596

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

丙烷氧化脱氢纳米钴基催化剂的研究

Studies on Nanosized Cobalt-based Catalysts for Oxidative
Dehydrogenation of Propane

林 晓 张

指导教师姓名: 黄 传 敬 教授

万 惠 霖 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

丙烷氧化脱氢纳米钴基催化剂的研究

林晓张

指导教师

黄传敬

教授

万惠霖

教授

厦门大学

2013 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 丙烷制丙烯研究背景及意义	1
1.2 丙烷制丙烯的反应途径	3
1.3 丙烷氧化脱氢制丙烯的研究进展	5
1.3.1 丙烷氧化脱氢制丙烯的反应机理	5
1.3.2 丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化剂	7
1.3.2.1 钒基催化剂	7
1.3.2.2 钼基催化剂	9
1.3.2.3 稀土基催化剂	10
1.3.2.4 杂多酸氧盐类催化剂	11
1.3.2.5 镍基催化剂	11
1.3.2.6 钴基催化剂	12
1.4 本文的研究思路 and 主要研究内容	13
参 考 文 献	15
第二章 实验部分	22
2.1 主要试剂和仪器	22
2.2 催化剂反应性能评价和计算方法	24
2.2.1 催化剂的反应性能评价	24
2.2.2 催化剂性能的计算方法	25
2.3 催化剂表征	25
2.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)	25
2.3.2 N ₂ 吸脱附表征	26

2.3.3 透射电镜(TEM)	26
2.3.4 程序升温脱附(O ₂ -TPD 和 NH ₃ -TPD)	26
2.3.5 程序升温还原(H ₂ -TPR)	27
2.3.6 红外光谱表征(FT-IR)	27
2.3.7 激光 Raman 光谱表征	27
2.3.8 X-射线光电子能谱	27
 第三章 磷酸根修饰纳米钴氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯反 应性能研究	 28
3.1 前言	28
3.2 催化剂的制备	29
3.3 不同阴离子助剂的影响	29
3.4 磷酸根添加量的影响	31
3.5 钴前驱盐的影响	34
3.6 焙烧温度的影响	35
3.7 5%PO ₄ ³⁻ /CoO _x 催化剂的稳定性实验	37
3.8 磷酸根修饰纳米氧化镍催化剂的 ODHP 性能	40
3.9 磷酸根修饰对 Co/SBA-15 催化剂 ODHP 性能的影响	41
3.10 本章小结	43
参 考 文 献	45
 第四章 磷酸根修饰纳米钴氧化物催化剂的表征及构效关系的研究	 48
4.1 引言	48
4.2 新鲜催化剂的表征	48
4.2.1 TG-DTG 表征	48
4.2.2 BET 表征	50
4.2.3 XRD 表征	51

4.2.4 FT-IR 表征	52
4.2.5 TEM 表征.....	52
4.2.6 Raman 光谱表征	54
4.2.7 H ₂ -TPR 表征	54
4.2.8 O ₂ -TPD 表征	55
4.2.9 XPS 表征.....	56
4.2.10 NH ₃ -TPD 表征	58
4.3 反应后催化剂表征.....	59
4.3.1 反应后催化剂的 XRD 表征.....	60
4.3.2 反应后催化剂的 TEM 表征.....	62
4.3.3 反应后催化剂的 H ₂ -TPR 表征.....	64
4.3.4 反应后催化剂的 XPS 表征.....	65
4.4 讨论.....	67
4.5 本章小结	69
参 考 文 献	71
第五章 Ce、Mo 掺杂的纳米四氧化三钴催化剂及其丙烷氧化脱氢性能研究.....	74
5.1 前言	74
5.2 催化剂的制备	74
5.3 不同催化剂的丙烷氧化脱氢性能.....	75
5.4 MoCeCoO 催化剂的初步表征	78
5.4.1 催化剂的 XRD 表征	78
5.4.2 催化剂的 H ₂ -TPR 表征	80
5.5 本章小结	81

参 考 文 献.....	82
硕士期间发表论文目录.....	83
致 谢.....	84

厦门大学博士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The background of propane to propene	1
1.2 The reaction way of propane to propene	3
1.3 The progress in the study of ODHP reaction.....	5
1.3.1 The mechanism of the ODHP reaction.....	5
1.3.2 The catalysts of ODHP reaction	7
1.3.2.1 V-based catalytic system	7
1.3.2.2 Mo-based catalytic system.....	9
1.3.2.3 Rare-earth elements-based catalytic system.....	10
1.3.2.4 Salts of Heteropoly Compound Catalytic System.....	11
1.3.2.5 Ni-based catalytic system.....	11
1.3.2.6 Co-based catalytic system.....	12
1.4 The purpose and design of this thesis	13
References.....	15
Chapter 2 Experimental	22
2.1 The main reagents and instruments	22
2.2 Evaluation of catalytic performance and calculation method	24
2.2.1 Evaluation of catalytic performance	24
2.2.2 Calculation method	25
2.3 Catalyst characterization	25
2.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	25
2.3.2 N ₂ physical adsorption	26
2.3.3 Transmission electron microscope (TEM)	26

2.3.4 Temperature programmed desorption (O ₂ -TPD 和 NH ₃ -TPD)	26
2.3.5 H ₂ temperature programmed reduction (H ₂ -TPR)	27
2.3.6 Infrared spectroscopy (FT-IR)	27
2.3.7 Raman spectrum Characterizations.....	27
2.3.8 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	27
 Chapter 3 Catalytic performances of nano-Cobalt Oxide	
modified with phosphate.....	28
3.1 Introduction.....	28
3.2 Catalyst preparation	29
3.3 Influence of anion.....	29
3.4 Influence of phosphate content.....	31
3.5 Influence of Cobalt precursor.....	34
3.6 Influence of calcination temperature.....	35
3.7 Stability test of the 5%PO ₄ ³⁻ /CoOx catalyst	37
3.8 Catalytic performance of NiO modified with phosphate.....	40
3.9 Catalytic performance of Co/SBA-15 modified with phosphate	41
3.10 Conclusions.....	43
References.....	45
 Chapter 4 Characterizations of Cobalt Oxide modified with	
phosphate catalysts and the structure-reactivity relationships	48
4.1 Introduction.....	48
4.2 Characterization of fresh catalysts	48
4.2.1 TG-DTG characterization.....	48
4.2.2 BET characterization.....	50
4.2.3 XRD characterization.....	51

4.2.4 FT-IR characterization.....	52
4.2.5 TEM characterization.....	52
4.2.6 Raman characterization.....	54
4.2.7 H ₂ -TPR characterization	54
4.2.8 O ₂ -TPD characterization	55
4.2.9 XPS characterization.....	56
4.2.10 NH ₃ -TPD characterization.....	58
4.3 Characterization of catalysts after reaction	59
4.3.1 XRD characterization.....	60
4.3.2 TEM characterization.....	62
4.3.3 H ₂ -TPR characterization	64
4.3.4 XPS characterization.....	65
4.4 Discussions.....	67
4.5 Conclusions.....	69
References.....	71
 Chapter 5 Nano-Cobalt Oxide modified with Ce/Mo and catalytic performances.....	 74
5.1 Introduction.....	74
5.2 Catalyst preparation	74
5.3 Catalytic performance of different catalysts	75
5.4 Preliminary characterization of MoCeCoO catalysts	78
5.4.1 XRD characterization.....	78
5.4.2 H ₂ -TPR characterization	80
5.5 Conclusions.....	81

References.....	82
List of publication	83
Acknowledgements	84

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

在低碳烷烃催化转化的研究领域,丙烷氧化脱氢(ODHP)制丙烯因其经济上和学术上的重要意义,是在探索中的重要方向之一。该反应的生成物丙烯比反应物丙烷活泼,前者容易在反应条件下深度氧化。因而,如何实现丙烷高效高选择性的临氧转化,是催化工作者所面临的一个挑战性课题。钴氧化物是典型的氧化反应催化剂,纳米钴氧化物应用于低温 ODHP 反应的研究近年已有文献报道,但有关添加助剂调变纳米钴氧化物结构和催化性能的研究还很少见,尤其是阴离子修饰纳米钴氧化物用于 ODHP 反应的研究尚未见报道。本论文以丙烷氧化脱氢制丙烯为目标反应,以纳米钴氧化物为基础催化剂,研究添加不同助剂对催化剂结构与性能的影响,重点研究了磷酸根修饰纳米钴氧化物催化剂的构效关系。主要研究结果如下:

(1) 添加不同阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等)助剂对纳米钴氧化物进行修饰,发现添加 PO_4^{3-} 助剂对催化剂 ODHP 反应性能的改善最为有效。在磷酸根修饰纳米钴氧化物催化剂(P/Co 原子比为 5%)上,450 °C 反应时其丙烯收率为 12.2%,525 °C 反应时丙烯收率增至最高为 15.7%,远高于纯纳米 Co_3O_4 在 500 °C 反应时所获得的最高丙烯收率(6.4%),这也是目前文献报道的钴基催化剂上所取得的最好结果。

(2) 将磷酸根修饰作用的研究扩展到氧化镍和负载型钴基催化剂上,发现经过磷酸根修饰后,催化剂的 ODHP 性能均得到明显改善。

(3) 采用 XRD、TEM、FT-IR、 H_2 -TPR、Raman 和 XPS 等技术,对磷酸根修饰纳米钴氧化物催化剂的结构和性质进行了详细表征。结果表明, Co_3O_4 在反应气氛中还原生成 CoO,后者为催化活性相。磷酸根修饰导致 CoO 的粒径减小和抗烧结能力显著增强;磷与钴物种之间存在着较强的相互作用,使得催化剂的可还原性能降低。这些可能是该类催化剂催化性能显著提高的重要原因。另一可能的原因是,磷酸根的加入能较好地实现催化活性中心的高度分离,从而在一定程度上抑制了反应物和产物的深度氧化,改善了反应的选择性。

(4) 考察了添加 Mo 或/和 Ce 组分对纳米钴氧化物催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯反应性能的影响。实验结果表明, Ce 或 Mo 掺杂后的催化剂 ODHP 性能明显提高, 尤其是 Ce 和 Mo 共掺杂后的催化剂性能最佳。其中, Mo(0.2)Ce(0.05)CoO 催化剂在反应温度为 525 °C 时的丙烯选择性高达 52.3%, 丙烯收率为 14.3%, 其丙烯收率远高于没有掺杂或单掺杂的样品。采用 XRD 和 H₂-TPR 技术对催化剂进行了初步表征。结果表明, 经 Ce 和 Mo 掺杂后催化剂粒径变小、可还原性能降低, 这可能与掺杂后催化剂的 ODHP 性能提高相关联。

关键词: 丙烷; 氧化脱氢; 丙烯; 助剂; 纳米钴氧化物

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库